

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-296263

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C23C 4/06

C23C 4/18

F28F 19/06

(21)Application number : 08-113645

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 08.05.1996

(72)Inventor : DOKOU TAKENOBU  
YOSHIDA AKINORI  
TAKASUGI ATSUMI  
YANAGAWA YUTAKA  
NIKURA AKIO

## (54) PRODUCTION OF DRAWN TUBE EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively produce a drawn tube excellent in the corrosion resistance of the inside face.

SOLUTION: This method for producing a tube is the one in which the inside face of a cylindrical aluminum alloy billet is thermally sprayed with Zn or a Zn alloy, then this billet is subjected to hot extrusion, and next this extruded tube is subjected to drawing. The cylindrical aluminum alloy billet thermally sprayed with the Zn or Zn alloy is subjected to heat treatment at 350 to 500° C for 1 to 48hr. Since a diffused layer is formed between the thermally sprayed layer and the core material, the thermally sprayed layer is hard to peel at the time of the drawing, and the tube excellent in the corrosion resistance of the inside face can be obtained. Furthermore, the tube can inexpensively be produced without requiring rolling equipment and cylindrical lining materials.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3628434

[Date of registration] 17.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-19567

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.09.2004

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-296263

(43)公開日 平成9年(1997)11月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	4/06		C 2 3 C	4/06
	4/18			4/18
F 2 8 F	19/06		F 2 8 F	19/06 B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-113645

(22)出願日 平成8年(1996)5月8日

(71)出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 土公 武宜

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(72)発明者 吉田 明典

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(72)発明者 高杉 篤美

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法

(57)【要約】

【課題】 内面の耐食性に優れた引抜きチューブを安価に製造する。

【解決手段】 円筒状アルミニウム合金ビレットの内面にZnまたはZn合金を溶射し、このビレットを管状に熱間押出し、次いでこの押出管を引抜加工するチューブの製造方法において、前記ZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに 350℃以上 500℃以下の温度で1時間以上48時間以下の熱処理を施す。

【効果】 溶射層と芯材との間に拡散層を形成するので引抜き時に溶射層が剥離し難く、内面の耐食性に優れたチューブが得られる。また高価な、圧延設備や円筒状内張材を必要とせずチューブを安価に製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒状アルミニウム合金ビレットの内面にZnまたはZn合金を溶射し、このビレットを管状に熱間押出し、次いでこの押出管を引抜き加工するチューブの製造方法において、前記ZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに350℃以上500℃以下の温度で1時間以上48時間以下の熱処理を施すことを特徴とする耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法。

【請求項2】 円筒状アルミニウム合金ビレットの内面にZnまたはZn合金を溶射し、このビレットを管状に熱間押出し、次いでこの押出管を引抜き加工するチューブの製造方法において、肉厚が1mm以上10mm以下の引抜き途中の管材に300℃以上500℃以下の温度で30分以上24時間以下の熱処理を1回以上施すことを特徴とする耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法。

【請求項3】 円筒状アルミニウム合金ビレットの内面にZnまたはZn合金を溶射し、このビレットを管状に熱間押出し、次いでこの押出管を引抜き加工するチューブの製造方法において、前記ZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに350℃以上500℃以下の温度で1時間以上48時間以下の熱処理を施し、さらに肉厚が1mm以上10mm以下の引抜き途中の管材に300℃以上500℃以下の温度で30分以上24時間以下の熱処理を1回以上施すことを特徴とする耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法。

【請求項4】 ビレットの均質化処理または熱間押出の際のビレット加熱時にZnまたはZn合金を溶射することを特徴とする請求項1、2、3のいずれかに記載の耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法。

【請求項5】 ZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに施す熱処理を熱間押出の際のビレットの加熱を兼ねて施すことを特徴とする請求項1または請求項3記載の耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法。

【請求項6】 請求項1、2、3、4、5のいずれかに記載の耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法において、円筒状アルミニウム合金ビレットに0.05～1.2wt%のSi、0.05～1.2wt%のCu、0.05～2.0wt%のFeを含有し、残部Alと不可避免の不純物からなる円筒状アルミニウム合金ビレット、または0.05～1.2wt%のSi、0.05～1.2wt%のCu、0.05～2.0wt%のFeを含有し、2.0wt%以下のMn、2.0wt%以下のMg、2.0wt%以下のNi、0.3wt%以下のCr、0.3wt%以下のZr、0.3wt%以下のTi、0.3wt%以下のZnのうち1種または2種以上を含有し、残部Alと不可避免の不純物からなる円筒状アルミニウム合金ビレットを用い、前記ビレットの内面に溶射するZn合金に、Alを40wt%以下含有し、残部Znと不可避免の不純物からなるZn-Al系合金を用い、熱間押出により得られる押出管を引抜きにより肉厚1mm以下のチューブに加工することを特徴とする耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内面の耐食性に優れた引抜きチューブを安価に製造する方法に関し、本発明により得られるチューブは熱交換器用チューブ等の内面の耐食性が必要とされる製品に好適である。

## 【0002】

【従来の技術】自動車用熱交換器の冷媒通路を構成するアルミニウム合金チューブは、例えばJIS-3003合金製チューブ本体の内面に、JIS-3003合金より電気化学的に卑なJIS-7072合金が内張りされて内面の防食が図られている。このようなチューブの製造方法には、圧延クラッド板を管状にロール成形しその縁端部を電縫加工する方法と、円筒状アルミニウム合金ビレットの内側に犠牲材となる円筒状内張材を嵌合した複合ビレットを熱間押出と引抜きにより製造する方法がある。しかし、前記電縫加工法には、縁端部を溶接するため薄肉化に限界があり、溶接箇所は耐食性に劣り、さらにクラッド板の製造に高価な圧延設備を要するという問題がある。また前記嵌合式複合ビレットを用いる方法は、内張材のクラッド率のばらつきが大きく、所定のクラッド率を得ようとすると歩留まりが著しく低下し、また内張材には高度の寸法精度が要求されるため加工コストが嵩むという問題がある。また、熱間押出成形したチューブ本体（芯材）の内面にZnを蒸着し、またはめっきする方法が考えられるが、蒸着法ではチューブ内面に十分なZn量を安定して付着させる技術がなく、めっき法は内面にめっきするためチューブの長さが限られ生産性に劣り、いずれも実用性に欠ける。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】この他、アルミニウム中空ビレットの内面にZnまたはZn合金を溶射し、これを熱間で押出してパイプとする方法が特公昭58-51772号公報に開示されている。この方法は安価であり、また太径の厚肉パイプの製造には有効であるが、熱交換器用チューブに代表されるような薄肉パイプの製造には適さない。その理由は、薄肉パイプを熱間押出法で直接製造するのは、熱間押出機のパワーが不足し、また肉部の厚さを十分精度良く出せないためである。また前記公報の第4欄第2～3行には、薄肉パイプの必要場合は熱間押出成形後さらに引抜き法で寸法に仕上げることが記載されているが、この記載にしたがって、実際に前記熱間押出後のパイプを引抜くと、溶射層が剥離し、さらにはこの剥離が原因で引抜き時にパイプが破断する場合があります。実用化できないものである。本発明者等は、このような状況に鑑み鋭意研究を行い、溶射層と芯材との間に変形の緩衝層を形成することにより溶射層の剥離を防止できることを知見し、またビレット（芯材）に特定の合金を用いることにより溶射層の剥離を防止できることを知見し、さらに研究を進めて本発明を完成させるに至った。

本発明の目的は、内面の耐食性に優れた引抜きチューブを安価に製造する方法を提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、円筒状アルミニウム合金ビレットの内面にZnまたはZn合金を溶射し、このビレットを管状に熱間押出し、次いでこの押出管を引抜き加工するチューブの製造方法において、前記ZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに350℃以上500℃以下の温度で1時間以上48時間以下の熱処理を施すことを特徴とする耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法である。

【0005】請求項2記載の発明は、円筒状アルミニウム合金ビレットの内面にZnまたはZn合金を溶射し、このビレットを管状に熱間押出し、次いでこの押出管を引抜き加工するチューブの製造方法において、肉厚が1mm以上10mm以下の引抜き途中の管材に300℃以上500℃以下の温度で30分以上24時間以下の熱処理を1回以上施すことを特徴とする耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法である。

【0006】請求項3記載の発明は、円筒状アルミニウム合金ビレットの内面にZnまたはZn合金を溶射し、このビレットを管状に熱間押出し、次いでこの押出管を引抜き加工するチューブの製造方法において、前記ZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに350℃以上500℃以下の温度で1時間以上48時間以下の熱処理を施し、さらに肉厚が1mm以上10mm以下の引抜き途中の管材に300℃以上500℃以下の温度で30分以上24時間以下の熱処理を1回以上施すことを特徴とする耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法である。

【0007】請求項4記載の発明は、ビレットの均質化処理または熱間押出の際のビレット加熱時にZnまたはZn合金を溶射することを特徴とする請求項1、2、3のいずれかに記載の耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法である。

【0008】請求項5記載の発明は、ZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに施す熱処理を熱間押出の際のビレットの加熱を兼ねて施すことを特徴とする請求項1または請求項3記載の耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法である。

【0009】請求項6記載の発明は、請求項1、2、3、4、5のいずれかに記載の耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法において、円筒状アルミニウム合金ビレットに0.05～1.2wt%のSi、0.05～1.2wt%のCu、0.05～2.0wt%のFeを含有し、残部Alと不可避免の不純物からなる円筒状アルミニウム合金ビレット、または0.05～1.2wt%のSi、0.05～1.2wt%のCu、0.05～2.0wt%のFeを含有し、2.0wt%以下のMn、2.0wt%以下のMg、2.0wt%以下のNi、0.3wt%以下のCr、0.3wt%以下のZr、0.3wt%以下のTi、0.3wt%以下のZnのうち1種または2種以上を含有し、残部Alと不可避免の不純物からなる円筒状アルミニウム合金ビレ

ットを用い、前記ビレットの内面に溶射するZn合金に、Alを40wt%以下含有し、残部Znと不可避免の不純物からなるZn-Al系合金を用い、熱間押出により得られる管材を引抜きにより肉厚1mm以下のチューブに加工することを特徴とする耐食性に優れた引抜きチューブの製造方法である。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】この発明を着想する前段階で、本発明者等は前記溶射層の剥離について種々検討し、剥離には2つのタイプがあることを見出した。その1つは熱間押出時に生じる比較的小さな剥離で、この剥離は熱間押出パイプをそのまま使用の場合は殆ど問題にならない。特に特公昭58-51772号公報のように熱間押出パイプに熱処理を行えば、この剥離部分に周囲からZnが拡散するため全く問題にならない。もう1つは、引抜きが進み管材（引抜き管）の肉厚が薄くなると起きるもので、この剥離は溶射層（ZnまたはZn合金層）と芯材（アルミニウム合金）との間の変形挙動が大きく異なるために起きる。剥離部分は耐食性が極端に低下し、剥離が生じたまま引抜きを続けると管材が破断することがある。前記の熱間押出時に生じる小さな剥離は、この引抜き工程での溶射層の剥離の起点になるものである。熱間押出後に引抜きを行う場合、製造コストの点から押出サイズはできるだけ引抜き後の製品サイズに近づけるが、前記の熱間押出時に生じる微小な剥離は、熱間押出比を上げて押出パイプの肉厚を薄くするほど生じ易くなる。

【0011】本発明はこのような剥離現象を踏まえて鋭意研究を進めて完成させるに至ったものである。すなわち、請求項1記載の発明は、内面にZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに熱処理を施し、溶射層と芯材との間に拡散層を形成し、この拡散層に緩衝的機能を持たせて、引抜きにおける溶射層と芯材間の変形挙動の急激な変化に起因する溶射層の剥離を抑制したものである。この発明で、前記熱処理の温度が350℃未満で時間が1時間未満では、緩衝材となる層が十分に形成されず、熱処理温度が500℃を超えるとZnの蒸発および酸化が激しくなって十分な耐食性が得られず、また48時間を超える処理は加熱コストがかかり経済的でない。したがって前記ビレットの熱処理条件は350℃以上500℃以下の温度で1時間以上48時間以下に限定する。生産性と耐食性の点から380℃以上480℃以下で3時間以上24時間以下が特に望ましい条件である。

【0012】請求項2記載の発明は、引抜き時に生じる溶射層（ZnまたはZn合金層）の剥離を、引抜き途中に熱処理を施すことにより抑制するものである。引抜き途中の熱処理は、肉厚が1mm以上10mm以下の管材に1回以上施して行われる。ここで熱処理を行うときの管材の肉厚を1mm以上10mm以下に限定した理由は、熱処理を1mm未満まで行わないと溶射層が剥離することがあり、また10mmを超える厚さで熱処理を行っても、その後の引抜きで

肉厚が薄くなると拡散層の厚さもだんだん薄くなりその効果が十分に得られなくなるためである。熱処理の回数は、剥離を確実に防止するために2回以上行ってもよいが、経済的には少ない方が望ましい。熱処理は300℃以上かつ30分以上で十分な厚さの拡散層が形成される。また500℃を超えるとZnの蒸発および酸化が激しくなり耐食性が低下する。また24時間を超える処理は加熱コストがかかり経済的でない上にZnがチューブの内部にまで拡散して耐食性が逆に低下することがある。したがって引抜き途中の管材に施す熱処理条件は300℃以上500℃以下の温度で30分以上24時間以下に限定するが、生産性と耐食性の点から320℃以上430℃以下で1時間以上4時間以下が望ましい。この熱処理は引抜き途中の管材の焼鈍を兼ねて行っても良い。

【0013】請求項3記載の発明は、ZnまたはZn合金を溶射した円筒状アルミニウム合金ビレットに熱処理を施したのち、さらに引抜き途中の管材に熱処理を施すもので、拡散層が厚く形成され、剥離がより確実に抑制される。尚、特公昭58-51772号公報のように熱間押出後に熱処理を行ったパイプには変形挙動の差を緩衝する拡散層が僅かに生じるが、この層は引抜きが進むにつれ、拡散層の厚さが次第に薄くなり、その緩衝効果が低下して剥離が生じる。

【0014】本発明において、熱処理で生じる拡散層も防食に役立つ。拡散層が形成された場合の腐食の進行は、表層のZnまたはZn合金が犠牲防食層として先に溶解し、この層がなくなった後に拡散層が犠牲防食層として溶解する。チューブをより成形性が要求される用途に用いるときは、チューブは最終焼鈍を行いO材等としても構わない。このようにして製造されたチューブは、内面に犠牲防食層を有するため、特にチューブ内に冷媒を通す熱交換器用チューブ等として有用である。

【0015】円筒状アルミニウム合金ビレットは、アルミニウム合金の円柱ビレットを穴開け加工したり、押出により円筒状にしたり、最初から円筒状に铸造することにより作製できる。ビレットの内面は機械的または化学的に処理し、溶射されるZnまたはZn合金が付着しやすくしておくことが望ましい。

【0016】円筒状アルミニウム合金ビレットの内面に溶射するZnまたはZn合金の自然電位はアルミニウム合金ビレットの自然電位より200mV以上卑であることが望ましい。その理由は、溶射法で形成されるZnまたはZn合金層の厚さは従来のクラッド法などに較べて薄いため、電位差が十分ないと防食効果が十分に発現しないためである。特に300mV以上卑であることが望ましい。さらに熱間押出時の成形性も考慮すると、純ZnまたはZn-Al系合金を溶射するのが望ましい。溶射法としては、線爆溶射法が適しているが、火炎溶射法、プラズマ溶射法、アーク溶射法なども適用できる。

【0017】本発明において、溶射を熱間押出工程前に

行う理由は、熱間押出時にアルミニウム合金とZnまたはZn合金層を完全に拡散接合させるためである。溶射はアルミニウム合金ビレットを加熱していない状態で行っても良い。それは、通常の溶射ではアルミニウム合金側を加熱していないとZnまたはZn合金がアルミニウム合金に完全に接合しないが、本発明の場合は溶射後に行う熱間押出で完全に接合されるためである。

【0018】しかし、アルミニウム合金ビレットは加熱しておいた方がZnが付着し易く、溶射Znの歩留まりが高くなる。アルミニウム合金ビレットを加熱して溶射を行う場合、溶射直後にそのまま拡散のための熱処理を行うとエネルギー的に効率が良い。逆にアルミニウム合金ビレットの均質化处理の際または熱間押出の際の加熱時等に、溶射を行うようにしてもエネルギー的に効率が良い。前記均質化处理での加熱とは均質化处理が完了してビレットを冷却する途中の状態も含める。前述のように、熱間押出の際の加熱を利用して溶射や熱処理を行うと、通常行われている熱間押出の加熱時間である0~30分と比較して加熱時間は長くなるが、全体的にエネルギーの節約が図れる。

【0019】溶射後の円筒状アルミニウム合金ビレットの熱間押出には、従来のアルミニウム合金管の熱間押出と同じ方法が適用できる。押出方法は直接押出でも間接押出でも構わない。熱間押出された管材がチューブとして必要なサイズより大きい場合、そのサイズまで引抜きを行う。引抜きはパスの途中で中間焼鈍を入れるなど、従来と同じ方法で行えば良い。

【0020】本発明において、円筒状ビレットには、チューブの製造に適した熱間押出と引抜き加工が可能な任意のアルミニウム合金が使用できる。その理由は、ZnまたはZn合金（Znが50wt%以上の合金）はどのようなアルミニウム合金よりも電気化学的に卑なため、どのようなアルミニウム合金に対しても防食効果を有するためである。具体的には、JIS-3003に代表されるAl-Mn系合金、JIS-1100やJIS-1050に代表される純Al系合金、JIS-6063に代表されるAl-Mg-Si系合金などが挙げられる。

【0021】請求項6記載の発明は、ビレットに特定組成の合金を用いて溶射層の剥離を防止したものである。以下に請求項6記載の発明における合金の各添加元素の役割を述べる。Siは強度向上に寄与する。Siの量が0.05wt%未満ではその効果が十分でなく、1.2wt%を超えると合金の引抜き性が低下し、この発明のようなZnまたはZn-Al系合金を溶射した管材を引抜く場合、引抜き破断が生じ易くなる。したがって、Siは0.05wt%以上1.2wt%以下とするが、特に0.8wt%以下が良好な押出性が得られ望ましい。

【0022】Cuはこの発明において最も重要な必須元素である。ビレット内面にZnまたはZn-Al系合金を溶射して押出した押出管をさらに引抜くと、溶射層（ZnまたはZn-Al系合金層）と管材（アルミニウム合金の引抜き管）

との間の変形挙動は大きく異なるので、引抜き工程が進み、管材の肉厚が薄くなると引抜き時に溶射層が管材から剥離してしまう。この剥離は溶射層が薄いほど生じ難くなるが、その代わり耐食性が低下する。ここでアルミニウム合金にCuを添加すると管材の変形抵抗が増し、溶射層の変形挙動に近づき剥離が生じ難くなる。さらにCuはアルミニウム合金の自然電位を高め、溶射層との電位差を増すために溶射層を薄くすることができる。Cuは固溶状態で合金中に存在し強度向上にも寄与する。Cuの含有量は0.05wt%未満ではその効果が十分に得られず、1.2wt%を超えると合金の成形性が低下して引抜きが難しくなる。したがってCuの含有量は0.05wt%以上1.2wt%以下とするが、特に0.1wt%以上0.6wt%以下が望ましい。

【0023】Feは結晶粒を微細にし強度を高める作用を有する。その含有量は0.05wt%以下ではその効果が十分に得られず、2.0wt%を超えて添加した場合成形性が低下し、引抜き時に割れてしまう。したがってFeの含有量は0.05～2.0wt%とする。

【0024】2.0wt%以下のMn、2.0wt%以下のMg、2.0wt%以下のNi、0.3wt%以下のCr、0.3wt%以下のZr、0.3wt%以下のTi、0.3wt%以下のZnは強度や成形性を調整するために添加する任意添加元素である。Mn、Ni、Cr、Zr、Tiを上限を超えて添加すると成形性が低下し、引抜き時に割れてしまう。またMgおよびZnを上限を超えて添加すると耐食性が低下する。

【0025】以上が本発明の芯材合金の成分であるが、鑄塊組織の微細化のために添加されるBや強度向上を目的として添加されるV等、上記以外の元素はそれぞれ0.05wt%以下であれば含有されていても構わない。

【0026】請求項6記載の発明では、前記組成の円筒状アルミニウム合金ビレットの内面にZnまたは40wt%以下のAlを含有し残部Znと不可避的不純物からなるZn-Al系合金を溶射し、このビレットに熱間押出を行い、さらに引抜きにより肉厚1mm以下のチューブに加工する。この発明で、溶射するZn合金をAlを40wt%以下含有するAl-Zn系合金に限定した理由は、Alが40wt%を超えると前記組成のビレットに対して電位が十分に低くならず、本発明のような薄肉のチューブを製造する場合は十分な耐食性を確保できなくなるためである。尚、本発明において、溶射するZnまたはZn合金は、不可避的不純物が各々0.05wt%以下であれば含有されていても構わない。

【0027】熱間押出後の押出管は肉厚1mm以下のチューブとして必要なサイズまで引抜かれる。本発明では、

引抜き中にZn系合金層が剥がれ難いように芯材（ビレット）の組成を特定しているため、1mm以下の肉厚に十分引抜き可能である。引抜きは、途中で中間焼鈍を入れる等、従来通り行えばよい。

【0028】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

（実施例1）JIS-3003またはJIS-1050のアルミニウム合金の円筒状ビレット（外径400mm、内径80mm、長さ990mm）の内面にZnまたはZn-Al合金を溶射し、これを熱間押出と引抜きにより肉厚0.9mmの管材に加工した。次にこの管材を中間焼鈍を入れながら引抜いて外径30mm、肉厚0.4mmのチューブとした。熱間押出前のビレットの熱処理または／および引抜き加工途中の管材の熱処理は適宜行った。前記円筒状ビレットは円柱ビレットを中ぐりし内面を平滑に切削加工して作製した。

【0029】（比較例1）均質化処理後、Zn溶射を行わずに熱間押出し、次いで引抜きを行った。引抜き途中で熱処理は施さなかった。

【0030】（比較例2）均質化処理後、Zn溶射を行ない、熱処理を施さずに熱間押出し、次いで引抜きを行った。引抜き途中で熱処理は施さなかった。

【0031】（従来例1）JIS-3003合金板（芯材）の片面にJIS-7072合金板（内張材）を圧延によりクラッドした厚さ0.4mmのクラッド板をJIS-7072合金側を内側にし、管状にロール成形し、この管状体の縁端部を電縫加工して外径30mmのチューブを作製した。クラッド板に占める内張材の断面積比は10%とした。

【0032】得られたチューブを長さ50mmに切断し、これを長手方向に切り開いて板状に成形し、この板状体の外面（非Zn面）を樹脂でマスキングしてサンプルとした。このサンプルをOY水（Cl<sup>-</sup>300ppm、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>100ppm、Cu<sup>2+</sup>1ppm、Fe<sup>3+</sup>30ppm）に浸漬し、88℃での8時間保持と室温での16時間保持を繰返すサイクル試験を最長5ヵ月間実施した。試験後のサンプルについて表面性状を調べた。表面性状の結果は、5ヵ月の試験後において、貫通孔食のないものを○、貫通孔食があるものを×とした。尚、比較例2、3のものは、引抜き中に肉厚0.7mmで破断したため、肉厚0.8mmのチューブについて試験した。結果を、製造条件を併記して表1に示す。

【0033】

【表1】

分類	No	合金	溶射材	押出までの条件 (均質化処理:600℃×3hr)	押出材の サイズmm	引抜き条件	耐食 性	コス ト
本 発 明 例	1	JIS-3003	純Zn	均質化処理→室温にて溶射 →420℃×24h熱処理 →押出の為450℃に加熱→間接押出	外径 70 内径 60	4mm厚に引抜き →400℃×4h熱処理→#	○	安価
	2	JIS-3003	Zn -10%Al	均質化処理後の冷却中に400℃で 溶射→420℃×24h熱処理 →押出の為450℃に加熱→間接押出	外径 60 内径 50	#	○	安価
	3	JIS-3003	Zn -30%Al	均質化処理→押出のための加熱中 450℃で取出して溶射し再び 450℃で6h加熱→間接押出	外径 60 内径 50	350℃×8h熱処理→肉厚1.2mmに 引抜き→400℃×4h熱処理→#	○	安価
	4	JIS-3003	純Zn	均質化処理後の冷却中に 300℃で溶射→400℃×12h熱処理 →押出の為450℃に加熱→間接押出	外径 70 内径 60	4mm厚に引抜き →380℃×5h熱処理→#	○	安価
	5	JIS-1050	純Zn	均質化処理後の冷却中に300℃で溶 射→押出の為350℃に加熱→間接押出	外径 70 内径 60	350℃×8h熱処理→2mm厚に引抜 き→400℃×4h熱処理→#	○	安価
	6	JIS-1050	Zn -10%Al	均質化処理後の冷却中に 300℃で溶射 →押出の為350℃に加熱→間接押出	外径 127 内径 103	400℃×8h熱処理→9mm厚に引抜 →400℃×4h熱処理→3mm厚に引 抜き→400℃×4h熱処理→#	○	安価
	7	JIS-1050	純Zn	均質化処理後の冷却中に 300℃で溶射→400℃×12h熱処理 →押出の為450℃に加熱→間接押出	外径 60 内径 50	350℃×8h熱処理 →1.2mm厚に引抜き →400℃×4h熱処理→#	○	安価
	8	JIS-1050	Zn -10%Al	均質化処理後の冷却中に 300℃で溶射→400℃×12h熱処理 →押出の為450℃に加熱→間接押出	外径 127 内径 103	9.8mm厚に引抜き→400℃× 8h熱処理→3mm厚に引抜き →350℃×8h熱処理→#	○	安価
比 較 例	9	JIS-3003	なし	均質化処理→押出の為450℃に加熱 →間接押出(溶射行わず)	外径 127 内径 103	#	×	安価
	10	JIS-3003	純Zn	均質化処理後の冷却中に300℃で溶 射→押出の為350℃に加熱→間接押出	外径 70 内径 60	0.9mm厚まで引抜き (0.7mm厚で破断)	×	安価
	11	JIS-3003	Zn -10%Al	均質化処理後の冷却中に300℃で溶 射→押出の為350℃に加熱→間接押出	外径 127 内径 103	350℃×8h熱処理→0.9mm厚 まで引抜き(0.7mm厚で破断)	×	安価
	12	JIS-1050	なし	均質化処理→押出の為450℃に加熱 →間接押出(溶射行わず)	外径 70 内径 60	#	×	安価
*	13	JIS-3003/JIS-7072のクラッド材を電線加工					○	高価

(注) b: No.9,12 は比較例1、No.10 は比較例2、No.11 は比較例3。  
#: 0.9mm厚まで引抜きその後中間部に入れながら0.4mm厚まで引抜く。  
\*: 従来例。

【0034】表1より明らかなように、本発明例品 (No.1~8)は、いずれも5カ月間浸漬後も貫通孔食が発生しておらず、優れた耐食性を有している。これに対して、比較例の No.9,12はZn溶射を行わなかったため、No.10,11は押出前と引抜き途中に熱処理を施さなかったため溶射層が剥離しいずれにも貫通孔食が発生した。従来品はクラッド板の製造に高価な圧延機を要しコスト高であった。

【0035】(実施例2)表2のNo.a~gの組成のアルミニウム合金の円筒状ビレット(外径400mm、内径80mm、長さ990mm)の内面に純Znまたは Zn-Al系合金を溶射し、これを熱間押出と引抜きにより外径30mm、肉厚 0.4mmのチューブとした。引抜き途中、熱処理を適宜施した。前記円筒状ビレットは円柱ビレットを中ぐりし内面を平滑に切削加工して作製した。

【0036】(比較例4)表2のNo.a,eの組成のアルミ

ニウム合金の円筒状ビレットを用い、純ZnまたはZn-Al系合金の溶射を行わなかった他は、実施例1と同じ方法により外径30mm、肉厚 0.4mmのチューブを製造した。

【0037】(比較例5)表2のNo.hの組成のアルミニウム合金の円筒状ビレットを用いた他は、実施例1と同じ方法により外径30mm、肉厚 0.4mmのチューブを製造した。

【0038】得られた各々のチューブについて実施例と同様にしてサイクル試験を行い、試験後のサンプルについて表面性状を調べた。表面性状の結果は、5カ月の試験後において、貫通孔食がなくかつ孔食が浅いものを◎、貫通孔食がなくかつ孔食がやや深いものを○、5カ月以内に貫通孔食が生じたものを×と表記した。結果を、製造条件を併記して表3に示す。

【0039】

【表2】

分類	合金No	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Ni	Cr	Zr	Ti	Zn
本発明例	a	0.4	0.4	0.4	—	—	—	—	—	—	—
	b	0.5	0.3	0.8	—	—	—	—	—	—	—
	c	0.1	0.2	0.5	—	—	—	—	—	—	—
	d	0.5	0.5	0.3	1.0	—	—	—	—	—	—
	e	0.5	0.35	0.3	1.0	—	—	—	—	0.01	—
	f	0.5	0.4	0.5	—	0.4	—	0.08	—	—	—
	g	0.5	0.5	0.3	0.2	—	0.4	—	0.1	—	0.1
比較例	h	0.5	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—

(注) 単位: wt%

【0040】

【表3】

分類	No	芯材合金	溶射材	押出までの条件 (均質化処理:600℃×3hr)	押出材の サイズmm	引抜き条件	耐食性	コスト
本発明例品	14	a	純Zn	均質化処理後の冷却中に 300℃で溶射→押出の為 450℃に加熱→間接押出	外径 127 内径 103	0.3mm厚に引抜き → 420℃×4h熱処理→ 3mm厚に引抜き → 380℃×6h熱処理→ #	◎	安価
	15	b	Zn -10%Al	均質化処理後の冷却中に 400℃で溶射→押出の為 450℃に加熱→間接押出	外径 60 内径 50	#	○	安価
	16	c	Zn -30%Al	均質化処理→押出のための加熱中 450℃で取出して溶射しそのまま→間接押出	外径 60 内径 50	350℃×8h熱処理→2.0mm厚に引抜き→400℃×4h熱処理→#	◎	安価
	17	d	純Zn	均質化処理後の冷却中に 300℃で溶射→押出の為 450℃に加熱→間接押出	外径 70 内径 60	4mm厚に引抜き → 400℃×4h熱処理→#	◎	安価
	18	e	純Zn	均質化処理後の冷却中に 400℃で溶射→押出の為 450℃に加熱→間接押出	外径 60 内径 50	#	○	安価
	19	e	Zn -30%Al	均質化処理後の冷却中に 300℃で溶射→押出の為 450℃に加熱→間接押出	外径 127 内径 103	400℃×4h熱処理→9mm厚に引抜き→400℃×4h熱処理→3mm厚に引抜き→400℃×4h熱処理→#	◎	安価
	20	f	純Zn	均質化処理→押出のための加熱中 450℃で取出して溶射しそのまま→間接押出	外径 60 内径 50	350℃×8h熱処理→1.5mm厚に引抜き→400℃×4h熱処理→#	◎	安価
比較例品	21	g	Zn -30%Al	均質化処理後の冷却中に 400℃で溶射→押出の為 450℃に加熱→間接押出	外径 70 内径 60	4mm厚に引抜き → 400℃×4h熱処理→#	◎	安価
	22	a	なし	均質化処理→押出の為 450℃に加熱→間接押出(溶射行わず)	外径 127 内径 103	#	×	安価
	23	h	純Zn	均質化処理後の冷却中に 300℃で溶射→押出の為 450℃に加熱→間接押出	外径 127 内径 103	#	×	安価
	24	e	なし	均質化処理→押出の為 450℃に加熱→間接押出(溶射行わず)	外径 70 内径 60	#	×	安価

(注) b: No. 9, 11 は比較例1、No. 10 は比較例2。

#: 0.9mm厚まで引抜きその後中間焼鈍を入れずに0.4mm厚まで引抜く。

\*: 従来品

【0041】表3より明らかなように、本発明例品 (No. 14 ~ 21) は、いずれも5カ月間浸漬後も貫通孔食は発生しなかった。これはチューブ本体にCuが含有されていてZn系合金層の密着性が良好なためである。中でも引抜き途中に熱処理を施して拡散層を形成したもの (No. 14, 16, 17, 19, 20, 21) は孔食が浅く耐食性が極めて優れている。これに対して、比較例の No. 22, 24 はZn溶射を行

わなかったため、またNo. 23はビレットにCuが含有されていない、又熱処理を施していないためZn系合金層が剥離して、いずれにも貫通孔食が発生した。

【0042】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明では、熱処理により溶射層と芯材との間に拡散層を形成することにより、あるいはビレット (芯材) の合金組成を特定する



ことにより、引抜き時の溶射層の剥離を抑制したので、耐食性に優れるチューブが得られる。また高価な圧延設

備や円筒状内張材を必要とせずチューブを安価に製造できる。依って工業上顕著な効果を奏する。

---

フロントページの続き

(72)発明者 柳川 裕  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古  
河電気工業株式会社内

(72)発明者 新倉 昭男  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古  
河電気工業株式会社内